

文章编号: 1000-6524(2003)04-0401-04

共沸蒸馏法制备电气石超细粉末

瞿金蓉, 胡明安, 陈敬中

(中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 分别以水和正丁醇为研磨介质, 得到电气石超细粉末的液相悬浮体, 利用水和正丁醇可以形成共沸物的特点, 分别采用直接加热和共沸蒸馏法脱分散介质干燥悬浮体制备电气石超细粉末。透射电镜分析结果表明, 直接加热脱水或正丁醇会使电气石超细颗粒发生硬团聚, 而共沸蒸馏法则可有效防止硬团聚的产生; 拉曼光谱结果表明, 共沸蒸馏法制备的电气石粉末表面存在 O—H 和 C—H 键, 说明正丁醇在颗粒表面为化学吸附, 而直接干燥法得到的电气石粉末表面则没有; X 射线粉晶衍射结果表明, 研磨过程降低了粉末衍射峰的强度, 但直接加热干燥和共沸蒸馏干燥均未破坏电气石的晶格结构。正丁醇中的丁氧基在共沸蒸馏过程中在电气石颗粒表面可取代羟基, 产生化学吸附, 能有效防止液桥的产生, 阻止干燥过程中超细粉末的硬团聚。

关键词: 电气石; 共沸蒸馏; 团聚; 超细粉末; 制备

中图分类号: P578.953; O433.5⁺4

文献标识码: A

The preparation of ultrafine tourmaline powder by azeotropic distillation method

QU Jin_rong, HU Ming_an and CHEN Jing_zhong

(Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The suspensions of ultrafine tourmaline powder in water and n-butanol were prepared by grinding. Ultrafine tourmaline powder was prepared by drying the suspensions through direct heating and azeotropic distillation, according to the properties that water may form azeotrope with n-butanol. TEM shows that drying by direct heating might result in hard aggregation of the tourmaline powder, while hard aggregation might be avoided by azeotropic distillation. Raman spectroscopy reveals that there are O-H and C-H on the surfaces of the tourmaline powder obtained by azeotropic distillation, which indicates that butoxy is chemically adsorbed on the surfaces of tourmaline particles, but not adsorbed on those formed by direct drying. X-ray powder diffraction shows that the intensity of diffraction peaks decreases after grinding. There is no damage to the tourmaline crystal lattice in the process of direct heating, azeotropic distillation, or ultrafine grinding. Therefore, butoxy in n-butanol can be adsorbed chemically on the surfaces of the tourmaline particles in the process of azeotropic distillation, which can effectively prevent the formation of liquid bridge between the particles of tourmaline and avoid the hard aggregation in the drying process.

Key words: tourmaline; azeotropic distillation; aggregation; ultrafine powder; preparation

随着近年来我国粉体工业的迅猛发展及颗粒技术的广泛应用, 粉体加工技术已越来越引起人们的重视。按颗粒尺寸大小可将粉体划分为: 10~100 μm(细粉) 0.1~10 μm(超细粉) 0.001~0.1 μm(超细微粉) 3种(郑水林, 1999)。超细粉和超细微粉也可统称为超细粉, 它们大的比表面积和高的表面物理化学活性大大扩展了其应用范围。超细粉体可通过干式超细粉碎和湿式超细粉碎后干燥脱水方法获得。对同一种物料, 在湿式超细粉碎中由于液体介质的存在大大增加了

粉体的流动性, 其粉碎效率一般高于干式超细粉碎。但湿式超细粉碎后, 在脱水过程中如何防止颗粒之间的二次乃至多次团聚则是一个至今仍未完全解决的难题。根据物理化学原理, 对空气中的超细颗粒, 分子间力是颗粒粘结的根本原因, 其次, 颗粒间的静电作用力及在湿空气中因水蒸汽在颗粒表面及颗粒间凝集, 颗粒间因此形成液桥而大大增加的粘结力也是超细颗粒在空气中团聚的重要因素(卢寿慈, 1999)。因此在湿式研磨后, 如能在干燥过程中尽量不让水分子在颗粒

收稿日期: 2003-06-18; 修订日期: 2003-09-05

作者简介: 瞿金蓉(1964-), 女, 副教授, 研究方向为矿物材料化学, E-mail: jrqu2003@yahoo.com.cn。

表面形成氢键,或采用非水溶剂作分散介质研磨,同时在颗粒表面包一层疏水膜,则可望得到稳定的超细粉末。

除传统应用外,近来电气石在环境保护(汤云晖等, 2002)、人体保健、电子工业元件等方面的应用研究也正在逐步开展。实验表明粒径为 60~100 nm 纳米级电气石粉末不仅保持了电气石的晶体结构特点,而且具有极高表面活性,能强烈地吸附在织物上成为纳米复合材料,因此纳米级电气石的制备具有很高的实用价值。本文通过实验制备电气石超细粉末的尝试取得了较好的效果。

1 原料及测试仪器

电气石原料采自广西桂林某石英脉电气石石英岩。电气石含量为 50%~80%,另含 10%~15% 石英及 5%~10% 白云母。对电气石进行粉碎、淘洗、烘干后磁选,再经振动磨及气流粉碎机粉碎后,样品的平均粒度达到 1.9 μm ,颜色为浅灰色,用 S 表示。实验用水均为蒸馏水,正丁醇为分析纯。

用德国 Netzsch 公司的 Minizeta 卧式循环砂磨机研磨样品,用透射电镜观察粒子形貌和大小,用 Renishaw RM_1000 激光拉曼光谱仪(514.5 nm)分析样品的表面结构,用日本 RIGAKU D/Max_3B X 射线粉晶衍射仪(Cu_K α)分析样品晶体结构。

2 实验步骤

在 2 个 100 mL 的烧杯中分别加入约 50 mL 的水和正丁醇,然后分别将约 10 mg 样品 S 加入水和正丁醇中,观察电气石粉末在 2 种液体中的分散状况。

电气石粉的湿法超细研磨:将样品 S 分别以水和正丁醇为分散介质(分散体系的固液比均为 40% 左右)研磨 2 h,以 S1 表示水中悬浮体,S2 表示正丁醇中的悬浮体。

直接干燥法:分别取约 150 mL 的 S1 和 S2 于油浴中直接加热,待液相完全蒸发后,剩余固相在研钵中研磨,然后在丙酮中超声波分散,直至丙酮完全蒸发,所得样品分别用 S3 和 S4 表示。

共沸蒸馏法:另外取 100 mL 的 S1 和 S2 分别加入适量的正丁醇和水(尽量使二者的质量比为 38:62),共沸蒸馏,具体过程参考文献(侯万国等, 1997; Luan *et al.*, 1998)。将蒸馏后的固体在研钵中研磨,然后在丙酮中超声波分散,直至丙酮完全蒸发,所得样品分别用 S5 和 S6 表示。

3 结果与讨论

3.1 电气石粉末在水和正丁醇中分散性的比较

将样品 S 加入水和正丁醇中,用手摇动烧杯,液体水很快变混浊,静置 10 min 后,烧杯底有极少量颗粒沉降。而加入到正丁醇中的样品 S 成较大的聚集体很快下沉,表明电气石

粉末表面的亲水性大于亲油性。电气石为环状硅酸盐,环状结构硅酸盐矿物解离时,一般由金属阳离子连接的环间断裂,同时环也有一些破坏,因此解离表面暴露了一些金属阳离子。另外由于少许 Si—O 键断裂,表面还暴露一些 Si⁴⁺ 和 O²⁻ (孙传尧等, 2001),导致电气石表面较强亲水性。

3.2 X 射线衍射分析

图 1 为样品 S S5 S6 的 X 射线衍射图谱。样品 S 的 3 个主峰 3.474 3 2.959 3 6.370 9 表明此样品主要成分为镁铁电气石,且纯度较高。比较 3 个样品峰的数目及强度可以看出,研磨过程及正丁醇在颗粒表面的吸附对电气石晶格破坏不大,但峰强降低很多。这是由于随着研磨过程的进行晶体颗粒减小,导致颗粒表面无定形层厚度增加。正丁醇在颗粒表面的吸附更增加表面无定形层的厚度。

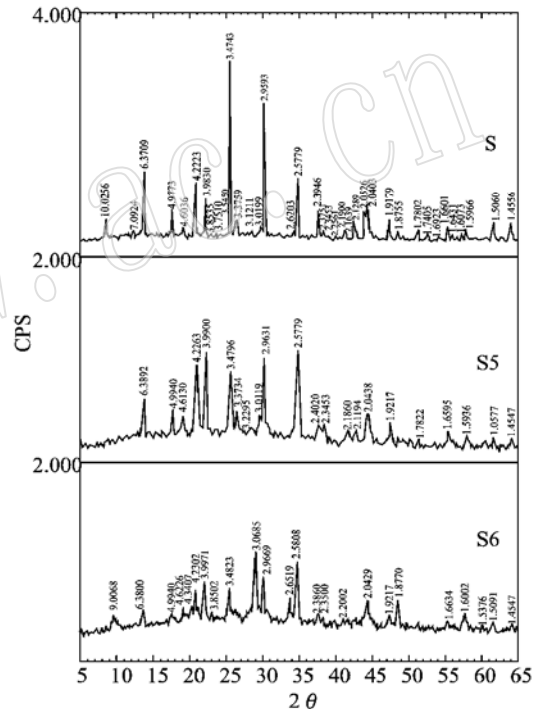


图 1 样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples

3.3 样品的外观、粒子大小及形貌

图 2 中样品 S 以水为介质湿磨后的 TEM 照片显示研磨后电气石颗粒的直径大多在 100 nm 左右,属超细微粉范围。通过各样品的外观形貌比较发现:直接干燥所得的电气石粉末的颗粒直径(文中未给出)明显大于干燥前,说明在直接干燥脱溶剂过程中,超细颗粒之间因相互吸引产生了硬团聚;而共沸蒸馏法干燥的电气石颗粒无明显增大,说明此法能有效防止超细颗粒之间的硬团聚现象。另外,样品的颗粒直径 S3 大于 S4, S5 大于 S6,可能是因为 S3 和 S5 均是以水为研磨介质所得,它们在直接加热干燥或加入正丁醇与之共沸蒸馏干燥时,表面羟基的清除程度不如以正丁醇为研磨介质所得的样品 S4 和 S6,即 S3 和 S5 防硬团聚的效果不如 S4 和 S6 好。

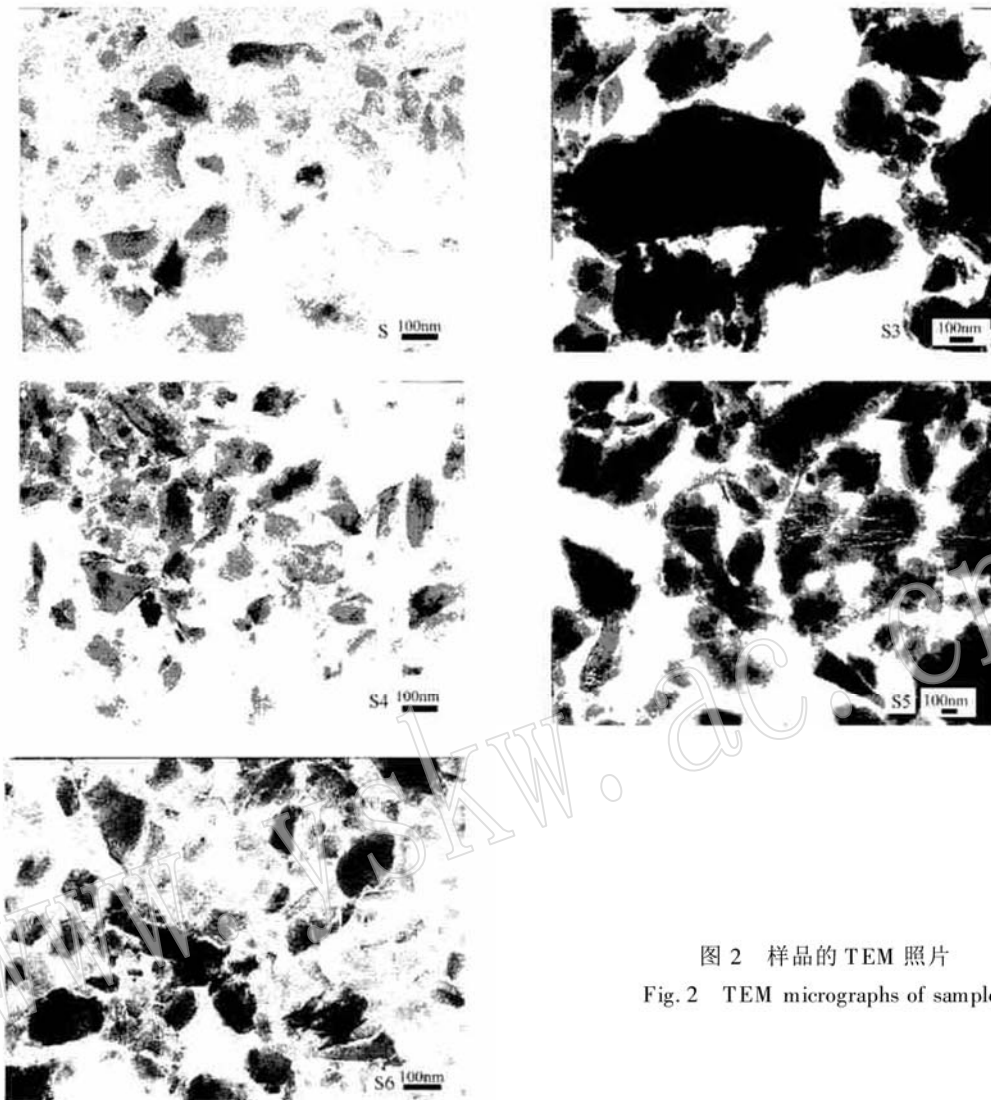


图 2 样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrographs of samples

所有照片上的电气石颗粒均呈典型短柱状, 保留了电气石晶体的原始形状, 此结果与 X 射线衍射结果一致, 即研磨过程中电气石的晶体结构没有遭受破坏。

3.4 拉曼光谱分析及共沸蒸馏法抗硬团聚机理探讨

图 3 为样品在 $4000 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的激光拉曼光谱。样品 S 位于 3575 cm^{-1} 处的单峰为 O—H 伸缩振动, 表明该电气石中 Fe 的含量较少, 否则该峰会分裂成双峰(傅晓明, 1998)。样品 S4 和 S6 在 3575 cm^{-1} 仍为 O—H 的伸缩振动, 2920 cm^{-1} 处的宽峰应该是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 中 C—H 的对称和反对称伸缩振动所产生的拉曼位移, 说明在共沸蒸馏过程中, 丁氧基以氧原子端吸附在颗粒表面主要起空间位阻作用, 大大削弱了超细颗粒之间的范德华引力。在电气石表面产生了化学吸附, 这也正是共沸蒸馏干燥能有效防止颗粒硬团聚的原因。

观察直接干燥所得样品的拉曼光谱, 可以看到 3575 cm^{-1} 峰已消失, 说明经研磨后的电气石粉末在加热蒸馏脱溶剂的过程中由于颗粒表面之间形成氢键而使羟基受到破坏。

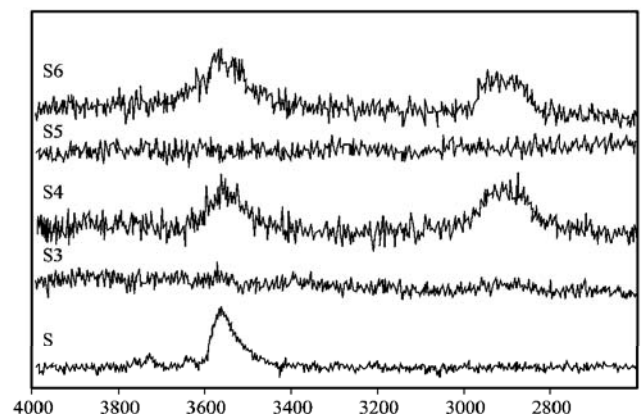


图 3 样品的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of samples

两图中也未观察到宽的氢键振动峰。为什么在样品 S5 的拉曼光谱中没有 C—H 振动峰呢? 实验证实电气石在正丁醇中

的分散性较差,即它们之间的亲合性差,正丁醇在电气石颗粒表面只是物理吸附,直接干燥后也许会有少许残留在电气石表面,但后来在丙酮中超声波分散时溶解于丙酮中被丙酮一起带走。没有丁氧基在颗粒表面产生位阻效应,当然也不能防止电气石颗粒之间的硬团聚。

4 结 论

分子间力是超细颗粒在空气中粘结的根本原因。无论是用水还是正丁醇作研磨介质研磨后,直接加热干燥都会产生颗粒之间的硬团聚,而采用共沸蒸馏法干燥则可使丁氧基化学吸附在颗粒表面,增加颗粒之间的距离,减小颗粒之间的吸引力,有效防止硬团聚。

References

- Fu Xiaoming. 1998. Study on polarized Raman spectra of tourmaline [J]. *Mineral Resources and Geology*, 12(6): 418~ 422 (in Chinese with English abstract).
- Hou Wanguo, Zhuang Qunyue, Han Shuhua, *et al.* 1997. Studies of preparation and mechanism of nonanometer sized aluminum magnesium hydroxide material by azeotropic distillation method [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 10(5): 461~ 465 (in Chinese with English abstract).

- Lu Shouci. 1999. *Powder Processing Technology* [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Luan W, Gao L and Guo J. 1998. Study on drying stage of nanoscale powder preparation [J]. *NanoStructured Materials*, 10: 1 119~ 1 125.
- Sun Chuanyao and Yin Wanzhong. 2001. *Principles of Silicate Mineral Flotation* [M]. Beijing: Science Press (in Chinese).
- Tang Yunhui, Wu Ruihua and Zhang Xihuan. 2002. The Mechanism of applying tourmaline to purifying Cu^{2+} -doped waste water [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(2): 192~ 196 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Shuilin. 1999. *Ultrafine Grinding* [M]. Beijing: Chinese Building Materials Industry Press (in Chinese).

附中文参考文献

- 傅晓明. 1998. 电气石的偏振拉曼光谱研究 [J]. *矿产与地质*, 12(6): 418~ 422.
- 侯万国, 庄群岳, 韩书华, 等. 1997. 共沸蒸馏法制备 AMH 纳米材料及其机理研究 [J]. *化学物理学报*, 10(5): 461~ 465.
- 卢寿慈. 1999. *粉体加工技术* [M]. 北京: 中国轻工业出版社.
- 孙传尧, 印万忠. 2001. *硅酸盐矿物浮选原理* [M]. 北京: 科学出版社.
- 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕. 2002. 电气石对含 Cu^{2+} 废水的净化原理探讨 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(2): 192~ 196.
- 郑水林. 1999. *超细粉碎* [M]. 北京: 中国建材工业出版社.